

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10233212 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 98**

(51) Int. Cl

H01M 4/58

(21) Application number: **09050999**

(22) Date of filing: **18 . 02 . 97**

(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC**

(72) Inventor: **HONMA TAKAHIKO
UKIYOU YOSHIO**

(54) **ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR
NONAQUEOUS BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain an electrode active material which has charging and discharging reversibility as well as high discharging capacity by forming the mole ratio of lithium to iron, and a grating constant within a specific range, and composing lithium iron composite oxide of a composition formula, α -LiFeO₂ whose crystalline structure is a space group Fm3m.

SOLUTION: Lithium iron composite oxide which has an expression: Li/Fe_≤0.95, a grating constant >

4.159Å, and whose crystalline structure is a space group Fm3m, involves insufficient lithium ion charge-compensated by increasing iron ion, therefore, an empty octahedron (6-configuration) site in which the lithium ion is capable of being diffused is formed, so that the grating expands. The diffusion path of the lithium ion is formed, and the lithium ion is capable of being inserted or removed easily along with a change in valence number of Fe³⁺ to Fe²⁺, or Fe²⁺ to Fe³⁺. By the insertion/removal of the lithium ion, it is possible to be capable of reversible charging and discharging thus making a contribution to attainable good cycle characteristics and high charging capacity.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-233212

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁹

H 0 1 M 4/58

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-50999

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月18日

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 本間 隆彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

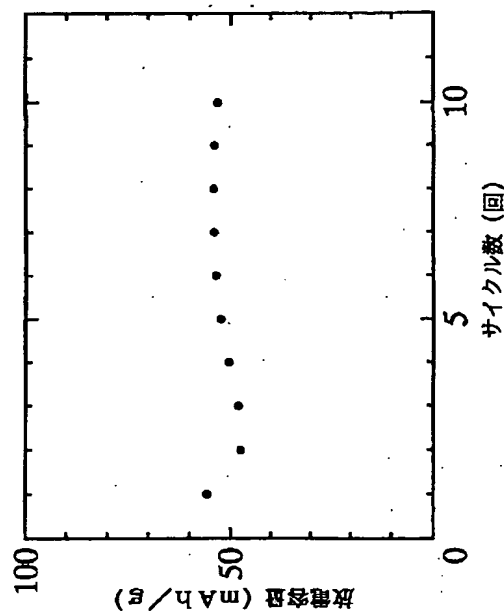
(74) 代理人 弁理士 上野 登

(54) 【発明の名称】 非水系電池用電極活物質

(57) 【要約】

【課題】 充放電の可逆性を有するのみならず、高い放電容量をも備えたリチウム鉄系の非水系電池用電極活物質を提供することにある。

【解決手段】 リチウム (L i) と鉄 (F e) とのモル比 x (L i / F e) が $x \leq 0.95$ 、格子定数 a が $a > 4.159$ オングストロームの範囲にあり、かつ結晶構造が空間群 $Fm\bar{3}m$ であつて組成式 $\alpha-LiFeO_2$ で表されるリチウム鉄複合酸化物を電極活物質として含める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比 x (Li/Fe)が $x \leq 0.95$ 、格子定数 a が $a > 4.159$ オングストロームの範囲にあり、かつ結晶構造が空間群Fm3mであって組成式 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ で表されるリチウム鉄複合酸化物を含むことを特徴とする非水系電池用電極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電池用電極活物質に関し、さらに詳しくは、有機電解液のような非水系電解液を用いるリチウム二次電池等の電極活物質として好適なリチウム・鉄複合酸化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の非水系電解液を用いる非水系電池、例えば、リチウム二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)が一般的な材料として用いられてきたが、コスト・資源等の問題からこれに代わる材料として、資源的に豊富な鉄(Fe)が正極活物質として注目されている。

【0003】鉄(Fe)を正極活物質として用いた例として、例えば特開平8-78019号公報には、BET法により作製された比表面積が $0.5 \sim 20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウム鉄複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ ($0 < x \leq 1.5$, $1.8 < y < 2.2$)が開示されている。この $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 材料は、炭酸リチウム(Li₂CO₃)と酸化第二鉄(Fe₂O₃)とをモル比1:1で混合して空气中で加熱処理して得られ、これを特定の粒径(比表面積)になるように粉砕して用いると、放電容量の大きな電池が得られるとするものである。

【0004】また特開平7-134986号公報にも、正極活物質として同じくリチウム鉄複合酸化物 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ ($1.25 \leq x \leq 5.05$, $1.8 \leq y \leq 4.025$)が開示されている。これによれば、 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ は、リチウムと鉄のモル比(Li/Fe)を特定して原料を混合し500~900℃の温度で焼成することにより得られ、これを正極活物質として用いることにより放電容量の大きな電池が得られるとするものである。

【0005】さらに特開平5-62679号公報には、正極活物質としてリチウム鉄複合酸化物 $\beta\text{-LiFeO}_2$ を用いることにより、放電容量が大きい電池を得る技術が開示されている。これによれば、 $\beta\text{-LiFeO}_2$ を主成分とする焼成物は、リチウムと鉄のモル比(Li/Fe)を0.8~1.2として原料を混合し350~500℃の特定温度で焼成することにより得られ、高い放電容量が得られるとするものである。

【0006】また特開平8-124600号公報には、正極活物質としてX線回折において面間隔 4.8 ± 0.3 オングストロームのピークを有する組成式 LiFeO_2

で与えられる複合酸化物を用いることにより、放電容量が大きい電池を得る技術が開示されている。これによれば、元素M(M:リチウム以外の1価あるいは2価の陽イオンとなりうる元素)は、層状構造を有する MFeO_2 型の化合物をリチウム熔融塩中でイオン交換反応させることによりリチウムに置換され、これにより得られる複合酸化物 LiFeO_2 を用いることにより高い放電容量が得られるとするものである。

【0007】さらに、特開平5-275079号公報には、有機リチウム化合物の溶液中に浸漬して処理した酸化鉄、特に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を負極活物質として用いる技術が開示されている。この公報には、特開平3-112070号公報に開示された酸化第二鉄(Fe₂O₃)を負極活物質として用いるよりもサイクル特性に優れた電池を得る技術が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の特開平8-78019号公報、あるいは特開平7-134986号公報に開示されたものは、出発原料でのモル比(Li/Fe)は特定されているものの、どのような結晶構造をもった焼成物のもとに放電容量が増大するのかが明らかにされていなかった。そして実際に特開平8-78019号公報に示されるものを製造してみると放電容量は低く、高い値が得られなかった。

【0009】また、特開平5-62679号公報、特開平8-124600号公報、特開平5-275079号公報に示されるリチウム鉄複合酸化物も高い放電容量が得られたとはしているが、リチウム鉄複合酸化物には種々の結晶構造を持つものがあり、リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)のみならずその合成手段によって形成されたリチウム鉄複合酸化物の結晶構造は異なり、その結晶構造によって電極活物質としての放電容量に強く関係していると推測される。

【0010】そしてリチウム鉄複合酸化物の合成手段としては、通常の固相反応の他、熔融塩中のイオン交換反応や有機リチウム化合物の溶液中でのリチウム挿入反応など種々の方法が提案されているが、採られる合成手段によって形成される結晶構造が異なることから、どのような合成手段を採用することも重要な鍵になるものと推察される。

【0011】本発明の解決しようとする課題は、リチウム二次電池等の非水系電池に用いられる電極活物質として充放電の可逆性を有するのみならず高い放電容量も備えたリチウム鉄系複合酸化物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の非水系電池用電極活物質は、リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比 x (Li/Fe)が $x \leq 0.95$ 、格子定数 a が $a > 4.159$ オングストロームの範囲にあり、かつ結晶構造が空間群Fm3mであつ

て組成式 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ で表されるリチウム鉄複合酸化物を含むことを要旨とするものである。

【0013】この場合に「Fm3m」とは、ヘルマン-モーガンの記号に基づく国際記号で表示された空間群を示すものである。この構造を有するリチウム鉄複合酸化物は、岩塩型(NaCl)構造をとる。そしてこの空間群Fm3mで示されるリチウム鉄複合酸化物は、通常、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ (JCPDS Powder Diffraction File, 17-0938)と表示されている。

【0014】本発明に係るリチウム鉄複合酸化物 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ は、この通常の $\alpha\text{-LiFeO}_2$ と同じく金属イオンであるリチウム(Li)と鉄(Fe)とが立方最密充填(c.c.p)した酸素イオン格子間の8面体(6配位)サイトに不規則配列しているものであると推察されるものであるが、この場合にリチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比 x (Li/Fe)が $x \leq 0.95$ 、格子定数 a が $a > 4.159$ オングストロームの範囲にあることを特徴としている。

【0015】リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比 x がどの程度小さくなるまで空間群Fm3mの結晶構造が形成できるのかは明らかではない。仮に、立方最密充填した酸素イオン格子間の8面体(6配位)サイトをFeイオンだけが占有すれば、同じく空間群Fm3mの酸化鉄(FeO) (JCPDS Powder Diffraction File, 6-0615)が形成されることになるが、その間にはスピネル構造を持つ $\alpha\text{-LiFe}_2\text{O}_4$ (空間群P4132, JCPDS Powder Diffraction File, 38-0259)、あるいは $\beta\text{-LiFe}_2\text{O}_4$ (空間群Fd3m, JCPDS Powder Diffraction File, 17-0114)が形成される結晶相がある。

【0016】すなわち、モル比 x (Li/Fe)が $x = 0.2$ では、空間群Fm3mとは異なった空間群に属する結晶構造が形成されるものと推察される。したがって、空間群Fm3mのリチウム鉄複合酸化物は少なくともリチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比 x が $x > 0.2$ の範囲にあることが望ましい。

【0017】このように、本発明に係る非水系電池用電*

*極活物質は、鉄イオンに対するリチウムイオンの比率が小さくなるが、これにより、格子定数は、JCPDS Powder Diffraction File, 17-0938に示される $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の格子定数($a = 4.158$)よりも大きくなる。そのため、本発明に係る非水系電池用電極活物質は、格子定数 a の範囲が $a > 4.159$ オングストロームとなるリチウム鉄複合酸化物が主体として用いられる。

【0018】この非水系電池用電極活物質の酸素量については特定できていないが、組成式は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{2-(1-x)/2}$ あるいは $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}^{3+}_{1+y/3}\text{O}_2$ (このとき、 $x = (1-y)/(1+y/3) \leq 0.95$)に近いものである。すなわち、リチウムイオン(Li^+)の不足分が鉄イオン(Fe^{3+})の増加によって電荷補償されているので、リチウムイオン(Li^+)が拡散可能な空の8面体(6配位)サイトが形成され、格子が膨張することになる。これにより、空の8面体サイトは、上記の式量あたり、 $(1-x)/2$ 、あるいは $2y/3$ の割合で形成されることになる。

【0019】上記構成を有する非水系電池用電極活物質によれば、このようにしてリチウムイオン(Li^+)の拡散パスが形成され、 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 、あるいは $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ という価数変化を伴って、容易にリチウムイオン(Li^+)が挿入あるいは脱離できることになる。このリチウムイオン(Li^+)の挿入/脱離により可逆的な放電・充電が可能になり、良好なサイクル特性及び高い放電容量の実現に寄与することになる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。初めに本実施例及び比較例として非水系電池用電極活物質を熔融塩処理法、固相反応法、イオン交換法等により作製した。表1は、本発明品である実施例1~5及び比較品である比較例1~6の作製条件及び反応生成物をまとめて示したものである。

【0021】

【表1】

		名 称	原 料	作 製 条 件			反 応 生 成 物
				雰囲気 (Li/Fe又はNa比)	温 度	反 応 時 間	
本 発 明 品	実施例 1	溶融塩処理法	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{LiNO}_3/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 共融塩 (30)	260℃	8Hr	$\alpha\text{-LiFeO}_2$
	実施例 2	溶融塩処理法	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{LiNO}_3/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 共融塩 (10)	260℃	8Hr	$\alpha\text{-LiFeO}_2$
	実施例 3	溶融塩処理法	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{LiNO}_3/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 共融塩 (30)	200℃	8Hr	$\alpha\text{-LiFeO}_2$
	実施例 4	溶融塩処理法	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{LiNO}_3/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 共融塩 (30)	300℃	8Hr	$\alpha\text{-LiFeO}_2$, trace $\beta\text{-LiFeO}_2$
	実施例 5	溶融塩処理法	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{LiNO}_3/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 共融塩 (30)	260℃	8Hr	$\alpha\text{-LiFeO}_2$
比 較 品	比較例 1	固相反応法	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	空気気流中	640℃	8Hr	$\alpha\text{-LiFeO}_2$
	比較例 2	固相反応法	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	空気気流中	540℃	8Hr	$\gamma\text{-LiFeO}_2$
	比較例 3	イオン交換法	$\alpha\text{-NaFeO}_2$	LiNO_3 溶融塩 (30)	300℃	8Hr	層状岩塩型-LiFeO ₂
	比較例 4	市販試薬	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	未処理 (そのまま使用)			
	比較例 5	市販試薬	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	未処理 (そのまま使用)			
	比較例 6	市販試薬	Fe_2O_3	未処理 (そのまま使用)			

【0022】(実施例1) 硝酸リチウム (LiNO_3) と水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) とを61:39のモル比で混合した後、これにさらにリチウム (Li) と鉄 (Fe) とのモル比 (Li/Fe) が30となるように α 型三酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を混合した。各原料粉末としては全て市販の試薬を用いた。この混合粉末をパイレックスガラスビーカーに入れ、窒素ガスが充填された電気炉内において260℃で8時間加熱処理した。冷却後、ビーカー中には、溶融により塊状となった試料が得られた。試料の下部には、褐色の反応生成物 (リチウム鉄複合酸化物) が観察された。この塊状試料の大部分は溶融固化したリチウム (Li) 塩であるので、これを多量のイオン交換水で洗浄し濾過して褐色の反応生成物のみを分離した。これを120℃の乾燥機中で一昼夜乾燥し解砕して、褐色の粉末状反応生成物を得た。

【0023】(実施例2) 実施例1の場合と同様、硝酸リチウム (LiNO_3) と水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) との共融塩に α 型三酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を混合する。そのときのリチウム (Li) と鉄 (Fe) とのモル比 (Li/Fe) は、実施例1と違って10となるようにした。あとは、同じ条件で実施例1と同様にして試料を作製し、粉末状の反応生成物を得た。

【0024】(実施例3) 実施例1の場合と同様とする他、リチウム (Li) と鉄 (Fe) とのモル比 (Li/Fe) も同様とし、違うのは α 型三酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とリチウム共融塩 ($\text{LiNO}_3\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) の混合粉末の加熱温度を200℃と低くした点だけである。この温度以外の条件については、実施例1と同様にして試料を作製し、粉末状の反応生成物を得た。

【0025】(実施例4) 実施例1との違いは、 α 型三酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とリチウム共融塩 ($\text{LiNO}_3\text{-LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) との混合粉末の加熱温度を300℃と高くした点だけである。この温度以外の条件につい

ては、実施例1と同様にして試料を作製し、粉末状の反応生成物を得た。

【0026】(実施例5) 実施例1と同じ材料・製法を用いる他、リチウム (Li) と鉄 (Fe) とのモル比 (Li/Fe) も同様にした。電気炉内での焼成温度も同じである。したがって、詳細な説明は割愛する。

【0027】(比較例1) 炭酸リチウム (Li_2CO_3) と γ 型三酸化鉄 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とをモル比が1:1になるように混合し、径が $\phi 18\text{mm}$ の金型を用いて200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形して、厚さ約5mmの成形体を作製した。管状雰囲気炉を用いて、これを100cc/minの空気気流中、640℃の温度で8時間焼成し解砕して、粉末状の反応生成物を得た。

【0028】(比較例2) 比較例1と同様炭酸リチウム (Li_2CO_3) と α 型三酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) とを、モル比が1:1になるように混合し、成形焼成した。焼成温度を540℃としたこと以外は比較例1の場合と同様であり、これにより粉末状の反応生成物を得た。

【0029】(比較例3) 蓚酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) と蓚酸第一鉄 ($\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) とをモル比が1:2となるように混合し、径が $\phi 25\text{mm}$ の金型を用いて200kgf/cm²の圧力で一軸加圧成形して、厚さ約10mmの成形体を作製した。管状雰囲気炉を用い、100cc/minの空気気流中、600℃の温度で20時間熱分解・焼成した後解砕し、再度これを成形して同様に650℃の温度で20時間再焼成して解砕し、粉末状の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (JCPDS Powder Diffraction File, 20-1115) を作製した。

【0030】次に、この $\alpha\text{-NaFeO}_2$ をホスト材として、リチウム溶融塩 (LiNO_3) 中で $\text{Na}\rightarrow\text{Li}$ のイオン交換反応を試みた。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ に対し、リチウム (Li) とナトリウム (Na) とのモル比 (Li/Na) が30となるようにリチウム溶融塩 (LiNO_3) を添加混合し、300℃で8時間イオン交換反応さ

せ、反応生成物を試料として得た。

【0031】（比較例4～6）比較例4～6は、原料粉末として上記した実施例及び比較例で用いた市販試薬の α 型三酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、 γ 型三酸化鉄（ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、あるいは四酸化鉄（ Fe_3O_4 ）をそれぞれ正極活物質としたものである。

【0032】次に、本発明品及び比較品の反応生成物に*

* について粉末X線回折装置（理学電機RAD-B、 $\text{CuK}\alpha$ 線使用）を使用してその生成相の粉末X線回折パターンを得た。この結果に基づいて反応生成物の結晶系、空間群、格子定数、 Li/Fe モル比等、反応生成物の特徴を同定したので、これらをまとめて表2に示して説明する。

【0033】

【表2】

		主たる反応生成物	主 たる 反 応 生 成 物 の 特 徴					
			結晶系	空間群	格子定数	Li/Fe モル比	充放電電圧範囲 (V)	放電容量 (mAh/g)
本 発 明 品	実施例 1	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	立 方	Fm3m	a=4.171	0.82	4.2~1.5	52
	実施例 2	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	立 方	Fm3m	a=4.171	0.82	実施せず	
	実施例 3	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	立 方	Fm3m	a=4.174	—	4.2~1.5	41
	実施例 4	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	立 方	Fm3m	a=4.172	—	4.2~1.5	58
	実施例 5	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	立 方	Fm3m	a=4.171	0.82	4.2~1.0	91
比 較 品	比較例 1	$\alpha\text{-LiFeO}_2$	立 方	Fm3m	a=4.156	0.96	4.2~1.5	12
	比較例 2	$\gamma\text{-LiFeO}_2$	正 方	I4 ₁ /acd	a=4.055 c=8.742	0.94	4.2~1.5	10
	比較例 3	層状岩塩型 -LiFeO_2	三 方	R-3m	a=2.961 c=14.67	0.85	4.2~1.5	15
	比較例 4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (試薬)	三 方	R-3c	a=5.037 c=13.76	0	4.2~1.5	26
	比較例 5	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (試薬)	立 方	F4132	a=8.348	0	4.2~1.5	26
	比較例 6	Fe_3O_4 (試薬)	立 方	Fd3m	a=8.396	0	4.2~1.5	13

【0034】表2に示したもののうち実施例1の粉末X線回折パターンを図1に示す。このパターンは、横軸に回折角をとり、縦軸に各回折線の強度をとったものである。この図によれば、ピークが認められる回折角は、 $10\sim 70^\circ$ の間に広がっており、約 37° 付近に(1 1 1)のピークが、約 43° 付近に(2 0 0)のピークが、約 63° 付近に(2 2 0)のピークが認められる。この図に示す粉末X線回折パターンは、JCPD S Powder Diffraction Fileの17-0938のものと一致しており、生成相は、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ の結晶構造をもつ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ であることが確かめられた。また、格子定数 a を求めたところ、 $a=4.171$ オングストロームであり、同ファイルの $a=4.158$ オングストロームよりもかなり大きくなっていることが判明した。

【0035】さらにこの実施例1の反応生成物について、誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により、リチウム(Li)と鉄(Fe)の含有量を調べたところ、それぞれ4.81%と47.2%の重量割合であることがわかった。リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.82であり、化学量論組成($\text{Li}/\text{Fe}=1$)から大きくずれてリチウム(Li)が不足していることがわかった。

【0036】実施例2の粉末X線回折パターンは、実施例1と同様であり、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ の結晶構造を持つ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 単相と同定できた。また、格子定数及び Li/Fe モル比は実施例1の結果と全く一致した。

【0037】実施例3の粉末X線回折パターンは、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ の結晶構造を持つ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 以外に未反応の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による回折ピークが認められた。 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の格子定数 a は、 $a=4.174$ オングストロームであった。リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.28であり、未反応の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が混入している分、リチウム(Li)の割合が低下していた。

【0038】実施例4の粉末X線回折パターンは、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ の結晶構造を持つ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 以外に $\beta\text{-LiFeO}_2$ (空間群 $\text{Fd}3\text{m}$, JCPDS Powder Diffraction File, 17-0114)によるブロードな回折パターンがわずかに認められた。 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の格子定数は $a=4.172$ オングストロームであり、リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.80であった。

【0039】実施例5の粉末X線回折パターンは、空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ の結晶構造を持つ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ による回折ピークが認められた。この $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の格子定数は $a=4.171$ オングストロームであり、リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.82であった。

【0040】比較例1の粉末X線回折パターンは、生成相が空間群 $\text{Fm}3\text{m}$ の結晶構造を持つ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ であった。格子定数は $a=4.156$ であり、JCPDS Powder Diffraction File, 17-0938に示された $\alpha\text{-LiF}$

e O₂のa=4.158にほぼ一致した。またリチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.96であった。

【0041】比較例2の粉末X線回折パターンは、生成相が空間群I4₁/amdの結晶構造を持つγ-LiFeO₂(JCPDS Powder Diffraction File, 17-0937)であった。格子定数はa=4.055, c=8.742であり、また、リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.94であった。

【0042】比較例3の粉末X線回折パターンは、生成相が空間群R-3mの結晶構造を持つ層状岩塩型のLiFeO₂(JCPDS Powder Diffraction File, 41-0174)であった。格子定数はa=2.961, c=14.67であり、またリチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)は0.85であった。

【0043】比較例4の試薬の粉末X線回折パターンは、空間群R-3cの結晶構造を持つα-Fe₂O₃であり、格子定数はa=5.037, c=13.76であった。比較例5の試薬の粉末X線回折パターンは、空間群P4₁32の結晶構造を持つγ-Fe₂O₃であり、格子定数はa=8.348であった。比較例6の試薬の粉末X線回折パターンは、空間群Fd3mの結晶構造を持つFe₃O₄であり、格子定数はa=8.396であった、尚、比較例4~6は、いずれもリチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比(Li/Fe)が0であった。

【0044】(リチウム二次電池の試作)次に上記した実施例1, 3~5及び比較例1~6の反応生成物及び試薬を正極活物質としてリチウム二次電池の試験用セルを組み立てたので、図2を参照して説明する。初めに、試験用セル10に用いた正極合材12について説明するとこの正極合材12は、反応生成物(α-LiFeO₂等)に導電材としてアセチレンブラックと、結着材としてポリフッ化ビニリデンとを、90:5:5の重量比で混合し、さらにこの混合粉末に対してNメチル2ピロリドンで100:45の重量比で加え混練してペースト状にしたものからなるものである。

【0045】そしてφ20mmの穴径を持つ厚さ0.1mmのステンシルを用いて、厚さ50μmのアルミニウム箔(正極集電板14)上にこのペーストを塗布し、充分乾燥した後このアルミニウム箔上の正極合材を180℃の温度下で1500kgf/cm²の圧力で加熱加圧して密着させた。そして、φ15mmのポンチで打ち抜いて正極とした。その結果、正極には正極活物質としての反応生成物あるいは試薬が約10mg塗布できた。

【0046】次に、負極16には、φ15mmのポンチで打ち抜いた厚さ1mmの金属リチウム(Li)が用いられている。セパレータ18としては、ポリエチレン製の微多孔膜を用い、電解液としては、1:1の体積比で混合したプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)の有機溶媒1リットル中に、1モルの

LiPF₆の電解質が溶解したもの(1M-LiPF₆/PC+DME)を用いた。尚、符号20は正極端子、22は負極端子、24は絶縁物である。

【0047】次に、そのリチウム二次電池の特性を評価したのでそれについて説明する。この特性評価は、電池セル10を充放電試験装置に取り付け4.2~1.5V(実施例5については4.2~1.0V)の電圧範囲で0.1mA/cm²の定電流充放電を行って正極活物質1gあたりの放電容量を調べるにより行ったものである。上述した表2には、実施例1~5及び比較例1~6の主たる反応生成物の特徴の他、それぞれについての電池特性(実施例2を除く)が併せて示されている。

【0048】実施例1を用いた電池特性については、図3に充放電曲線が示され、図4にサイクル特性が示されている。図3に示す充放電曲線は、横軸に容量を、縦軸に電圧をとったものであり、1.5~4.2Vの範囲で充電と放電が交互に繰り返しながら示されていることが示され、充放電の可逆性が充分であることが判明した。

【0049】また図4に示すサイクル特性は、横軸にサイクル数を、縦軸に放電容量をとったものであり、1.5~4.2Vの範囲で充電と放電を繰り返したときのその放電容量を示したものである。これによれば、放電容量は、50mAh/g付近でほぼ安定(52mAh/g)しており、従来のもの(20mAh/g程度)に較べて遥かに大きな放電容量が得られた他、図3に示すように充放電の可逆性も十分であることが判明した。

【0050】実施例3を用いた電池特性については、放電容量は41mAh/gであり、α-Fe₂O₃の混入があるものの従来のものよりもかなり大きな放電容量を示すことが判明した。実施例4を用いた電池特性については、放電容量は58mAh/gであり、β-LiFeO₂の混入があるものの従来のものよりもかなり大きな放電容量を示すことが判明した。実施例5を用いた電池特性については、充放電試験時の電圧範囲を4.2~1.0Vとした以外は、実施例1と同様にして正極活物質1gあたりの放電容量を調べたところ、91mAh/gの放電容量が得られた。また、充放電の可逆性もかなり高いことがわかった。

【0051】比較例1~3を用いた電池特性については、その放電容量がそれぞれ12mAh/g、10mAh/g、15mAh/gという結果になり、従来のものと同程度、あるいはそれ以下の放電容量しか得られないことがわかった。また、比較例4~6を用いた電池特性については、その放電容量は、α-Fe₂O₃が26mAh/g、γ-Fe₂O₃が26mAh/g、Fe₃O₄が13mAh/gという結果になり、やはり、従来のものと同程度の容量しか得られないことがわかった。

【0052】以上の結果から、本実施例の電極活物質は比較例(従来のもの)に較べてかなり大きな放電容量を達成していることが明らかである。この場合に、リチウ

ム(Li)と鉄(Fe)とのモル比は、実施例1~5及び比較例1との比較からモル比 x (Li/Fe)が $x \leq 0.95$ の範囲内にあることが望ましいといえる。また、上記の結果及びJCPDS Powder Diffraction File, 17-0938に示される α -LiFeO₂の格子定数($a = 4.158$)等を比較検討すると、格子定数 a が $a > 4.159$ オングストロームの範囲内にあることが望ましいといえる。

【0053】また反応生成物である正極活物質は、空間群Fm3mの結晶構造を有することから、このようにリチウム(Li)の鉄(Fe)に対するモル比(Li/Fe)を少なくすることにより、岩塩型(NaCl型)のリチウム鉄複合酸化物の結晶構造内に、格子の膨張、空孔の形成、リチウムイオン(Li⁺)、鉄イオン及び空孔の配列の不規則性といった結晶格子の乱れが導入され、リチウムイオン(Li⁺)の拡散パスが形成され得る。これにより、Fe³⁺/Fe²⁺の価数変化を伴って容易にリチウムイオン(Li⁺)が挿入あるいは脱離できるから可逆的な充放電がなされ得ることになる。

【0054】また本実施例によれば反応生成物は、200~300℃という比較的低温の温度範囲で加熱処理が施された後得られるものであるから、反応容器や電気炉の腐食を低減することができるため、製造設備を長期にわたって使用することが可能になり、生産コストを抑えることも可能になる。

【0055】本発明は、上記した実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の電池に適用することが可能である。例えば上記実施例では、本実施例に係る電極活物質をリチウム二次電池の正極活物質とした場合のみを例として説明したが、本実

* 施例に係る電極活物質は、一次電池、二次電池あるいは正極負極を問わず、非水系電池に適用可能なものである。

【0056】

【発明の効果】本発明の非水系電池用電極活物質は、リチウム(Li)と鉄(Fe)とのモル比 x (Li/Fe)が $x \leq 0.95$ 、格子定数 a が $a > 4.159$ オングストロームの範囲にあり、かつ結晶構造が空間群Fm3mであって組成式 α -LiFeO₂で表されるリチウム鉄複合酸化物を主体とするものである。そして結晶構造内に導入した結晶格子の乱れを介してリチウムイオンの挿入・脱離反応が起こることにより充放電の可逆性を有すると同時に高い放電容量も備えた電極活物質が得られるものである。

【0057】そしてこのように充放電の可逆性を有するほかに、高い充放電容量が確保されるものであるから、パソコンや携帯電話などの通信事務用機器用、あるいは近い将来の需要が期待される電気自動車電源用への適用などが期待されるものである。

【図面の簡単な説明】

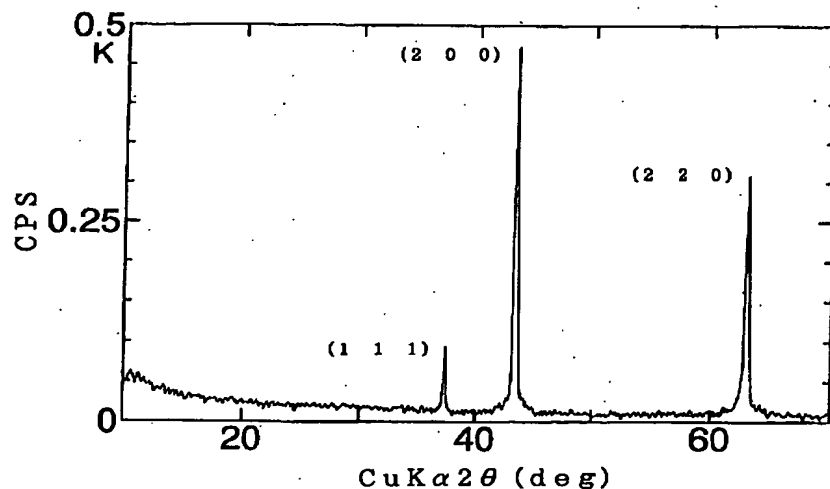
【図1】本発明品である実施例1の反応生成物についての結晶構造を解析するためX線回折パターンを示した図である。

【図2】本発明品の電池特性を試験するためのリチウム二次電池の電池セルの構成を示す断面図である。

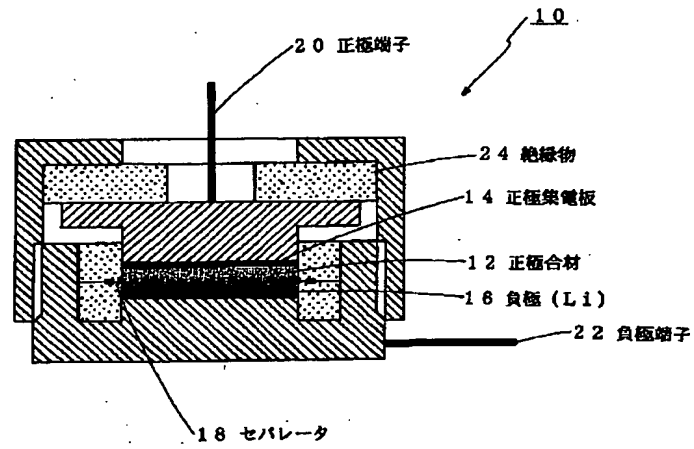
【図3】実施例1の反応生成物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の充放電特性を示す図である。

【図4】実施例1の反応生成物を正極活物質として用いたリチウム二次電池のサイクル特性を示す図である。

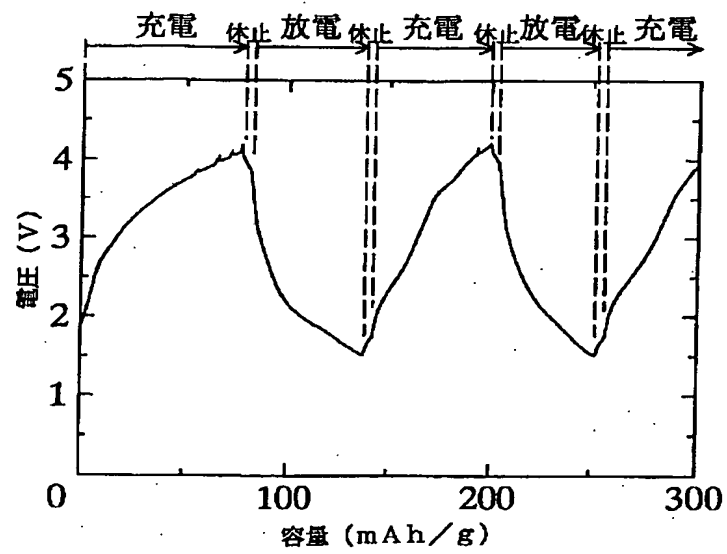
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

